

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-026840

(43)Date of publication of application : 25.01.2000

(51)Int.Cl.

C09K 3/14  
B24B 37/00  
C01F 17/00  
H01L 21/304

(21)Application number : 10-194235

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 09.07.1998

(72)Inventor : ONO MAMORU  
KAWAKITA SUSUMU  
YOSHIDA FUMIO

## (54) ABRASIVE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an abrasive which, with respect to abrasion of a glass stock and a semiconductor device, contains no contaminants, provides an improved abrasion speed as compared to a silica abrasive, while maintaining a surface processed state equal to that obtained using a silica abrasive, shows reduced adhesion of a abrasive grains on the abraded surface and can contribute to the improvement of productivity, by using a ceric oxide powder having specific properties.

SOLUTION: This abrasive comprises a cerium oxide powder in which a number average particle diameter of a primary particle is 0.01-0.5  $\mu\text{m}$  and the half-value width  $2\theta(^{\circ})$  of an angle  $28.6^{\circ}$  (111 face) of diffraction in X-ray diffraction is  $0.7-0.15^{\circ}$ . In order to prepare a slurry of the abrasive using the cerium oxide as an abrasive grain, the cerium oxide is preferably contained 0.5-30 wt.%, preferably 1-10 wt.% to a whole amount of the abradant. A stock powder of the cerium oxide can be prepared by various methods. In a hydrothermal method, a base such as ammonia water or the like is added to an aqueous solution of a cerium salt to neutralize the solution and a precipitation is deposited, followed by heating the resulting product in a pressure vessel to crystallize the product.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.02.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-26840

(P2000-26840A)

(43) 公開日 平成12年1月25日 (2000.1.25)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 9 K 3/14	5 5 0	C 0 9 K 3/14	5 5 0 D 3 C 0 5 8
B 2 4 B 37/00		B 2 4 B 37/00	H 4 G 0 7 6
C 0 1 F 17/00		C 0 1 F 17/00	A
H 0 1 L 21/304	6 2 2	H 0 1 L 21/304	6 2 2 B

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平10-194235	(71) 出願人	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(22) 出願日	平成10年7月9日 (1998.7.9)	(72) 発明者	大野 守 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
		(72) 発明者	川北 進 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
		(72) 発明者	吉田 文男 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 研磨材

(57) 【要約】

【課題】従来のシリカを砥粒として添加した研磨材の研磨速度を向上させ、量産性に優れた研磨材を提供する。

【解決手段】1次粒子の数平均粒子径が0.01~0.5 $\mu$ mであり、且つX線回折の回折角度2 $\theta$ .6° (111面)の半価幅2 $\theta$  (°)が0.7~0.15°である酸化セリウム粉末を含むことを特徴とする研磨材。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 1次粒子の数平均粒子径が0.01～0.5 $\mu$ mであり、且つX線回折の回折角度2 $\theta$  (°) が0.7～0.15° (111面)の半価幅2 $\theta$  (°) が0.7～0.15°である酸化セリウム粉末を含むことを特徴とする研磨材。

【請求項2】 酸化セリウムが液体中でスラリーとして分散していることを特徴とする請求項1に記載の研磨材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はガラス素材や金属素材または半導体デバイスなどを研磨加工するに時に用いられる研磨材に関するものである。

【0002】

【従来の技術】素材表面を精密に研磨加工することが必要な用例として光ディスク基板、磁気ディスク、フラットパネルディスプレイ用ガラス基板、時計板、カメラレンズ、光学部品用の各種レンズなどに用いられる無機ガラス素材やフィルター類などの結晶素材がある。そして、これらのガラス基板は、表面を高精度に研磨することが要求される。そのために、例えばガラス素材の精密研磨には、シリカや酸化セリウムの微粒子を液体中にスラリー状に分散させたものを研磨材として用いるのが一般的である。

【0003】シリカ研磨材による研磨は研磨面の表面粗さやスクラッチなどが少なく研磨面の状態は優れる。しかし、研磨速度が遅いという欠点がある。そこでシリカ研磨材より研磨速度を上げるために、塩化マグネシウムを0.1～20.0重量%含み、数平均粒子径が0.1～10 $\mu$ mである酸化セリウムを主成分とする研磨材が開発され、特開平3-146585号公報に提案されている。

【0004】また、半導体デバイスを製造する中間工程でデバイスを平坦化する工程がある。この平坦化技術のひとつとして、CMPとよばれる研磨法がある。この方法はChemical-Mechanical-Polishingの略称であり、砥粒の機械的作用と加工液砥粒の分散媒の化学的作用を複合させた研磨法である。この方法により、例えば、層間絶縁膜を研磨することにより、デバイス全面を均一な厚みに形成させることが出来る。従来から行われているCMPの代表例としては、LSI用シリコンウエハに対し、シリカを砥粒として弱アルカリ性溶液に分散させ研磨材を製造し、平滑で歪みがない鏡面に研磨する方法がとられる。

【0005】現在実用化されているCMP法には、上述した微粒子シリカが使用されている。これらのシリカ研磨材はガラスの研磨と同様に、研磨速度が遅いために、数平均粒子径0.1 $\mu$ m以下の酸化セリウムを5～300g/lの濃度に分散させたスラリーが開発され、特開

平8-134435号公報に提案されている。

【0006】従来開発されている研磨砥粒は塊状に2次凝集した形態であり、水に分散させてもそのままでは、容易に分散せず、塊状のまま存在して砥粒が沈降を生じて、研磨時にスクラッチを形成する場合がある。また、生産ラインにおいては工程をクリーンに保つために、CMP後にスラリーから生じる砥粒の除去や重金属汚染を防止するが重要である。そのために、CMP後のウェーハ洗浄工程があり、洗浄方法に、物理的洗浄としてスクラバー洗浄や、ケミカル洗浄として酸処理、希HF処理、アルカリ処理などが用いられている。

【0007】さらに、半導体デバイスの製造に使用される種々の材料は、不純物混入による汚染防止が重要である。特に歩留まりの低下の原因となるナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属イオン、さらに $\alpha$ 線の発生源となる放射性元素を含む不純物の混入はさけねばならない。従って、天然の鉱物を焼成、粉碎して製造した研磨材はこれらの不純物を含むために、半導体デバイス関連の素材には不適である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的はガラス素材や半導体デバイスなどの研磨に関し、汚染物質を含まず、従来のシリカ研磨材と同等の表面加工状態を維持し、シリカ研磨材より、研磨速度を向上させ、研磨面に研磨砥粒の付着が少なく、生産性向上に寄与する研磨材を提供することにある。

【0009】研磨速度を上げるために機械的方法として研磨圧力や回転速度を上げたりする方法が考えられるが、研磨面にスクラッチなどの傷が入りやすく、またCMP後の研磨面の研磨砥粒の付着をなくすために、スクラバー洗浄やケミカル洗浄を強化すると、研磨面の表面精度に悪影響が出てくる。それら避けるために、研磨精度を下げることなく、研磨速度を上げ、研磨砥粒の付着が少ない研磨材の開発が必要とされる。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために鋭意検討した結果、ガラス素材や半導体デバイスなどの表面を平坦化する工程の研磨として、「1次粒子の数平均粒子径が0.01～0.5 $\mu$ mであり、且つX線回折の回折角度2 $\theta$  (°) (111面)の半価幅2 $\theta$  (°) が0.7～0.15°である酸化セリウム粉末を含むことを特徴とする研磨材。」を使用することが好適であることを見いだした。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の酸化セリウム粉末はその1次粒子の数平均粒子径が0.01～0.5 $\mu$ mであり、且つX線回折の回折角度2 $\theta$  (°) (111面)の半価幅2 $\theta$  (°) が0.7～0.15°であるとするものである。

【0012】酸化セリウム粉末は粒子の形態をしてお

り、その1次粒子の数平均粒子径は0.01~0.5 $\mu$ m、好ましくは0.02~0.3 $\mu$ mである。数平均粒子径が0.01 $\mu$ m未満であれば、研磨表面のスクラッチなどの傷は小さいが、研磨速度が遅すぎて生産性が悪くなる。また数平均粒子径が0.5 $\mu$ mを超えると、研磨速度は速くなるが、研磨表面にスクラッチなどの傷が付きやすくなる。

【0013】またX線回折の回折角度28.6°(111面)の半価幅 $2\theta$ (°)は、0.7~0.15°、好ましくは0.5~0.2°である。半価幅が0.7°を超える領域では、結晶性が不十分でアモルファスに近く、研磨速度が遅すぎる。また0.15°未満では結晶性は十分であるが、粒子が成長しすぎて、研磨速度は速くなるが、研磨表面のスクラッチなどの傷が増大する。

【0014】通常、研磨に使用されるシリカや酸化セリウムなどの研磨砥粒の数平均粒子径は、0.002~0.5 $\mu$ mであるが、結晶性の制御についての検討は不十分である。研磨速度は、粒子径のみで決まるものでなく、粒子の結晶性も重要な要素であるので、結晶性が制御されていない酸化セリウムを砥粒として用いた場合は、研磨速度が安定しないばかりか、スクラッチなどの傷が発生する原因となる。

【0015】本発明の酸化セリウムを砥粒として用い、スラリー状の研磨材を調整するには、酸化セリウムを研磨材全量に対し、好ましくは0.5~30重量%で含有させるが、さらに好ましくは、1~10重量%の範囲である。添加量が、0.5重量%未満では、砥粒濃度が希薄すぎて研磨速度が下がる。また30重量%以上を超えて添加すると、砥粒の単位重量当たりに換算した場合の研磨速度が下がり、研磨効率が低下するので好ましくない。

【0016】ところで、本発明に用いる酸化セリウムの原料粉末としては、各種の方法で製造したものをを用いることができる。例えば、水熱方法は、セリウム塩の水溶液にアンモニア水などの塩基を添加して中和し、沈殿を析出させた後、耐圧容器中で加熱、結晶化させる。アルコキシド法は、セリウムのアルコキシド化合物のアルコ

ール溶液を加水分解する。気相法は、高周波誘導熱プラズマを用い、超高温中で、セリウム粉末を瞬時に溶解させて酸化セリウム粉末が得られる。また、焼成法は、炭酸セリウムや蔞酸セリウムのようなセリウムの有機化合物を焼成し、炭酸根や蔞酸根を飛ばす方法、または塩化セリウムや硝酸セリウム水溶液を木材パルプ等のプリカーサに浸漬させ、プリカーサごと焼成させる方法等がある。

【0017】本発明の酸化セリウム粉末の製造方法において、上述した酸化セリウム原料が使用出来るが、酸化セリウムを酸化雰囲気中で焼成して、粒子径と結晶性を調整させる製造法を採用するために、1次粒子の数平均粒子径が0.5 $\mu$ m以下であり、且つX線回折の回折角度28.6°(111面)の半価幅 $2\theta$ (°)が0.15°以上である原料粉末が必要とされる。

【0018】本発明の酸化セリウムは粒子そのままの形態で砥粒として研磨材に配合することが出来る。

【0019】

【物性の測定法および評価法】(1) 粒子径  
透過型電子顕微鏡(株)日立製作所製 H-7100 FA型)で粉末を観察し、1次粒子の数平均粒子径で表した。

【0020】(2) X線の半価幅  
広角X線回折装置(理学電気(株)製 RU-200 B)を用いて測定した。X線源にCuK $\alpha$ 線を用い、測定範囲( $2\theta$ )を20~80°までスキャンさせ、酸化セリウム粉末の立方晶の回折パターンを測定した。回折角度( $2\theta$ )は、28.6°、47.5°、56.4°に主なピークを有した。

【0021】JSPDS標準回折データから対応する面間隔、相対強度を持つ物質を選び出し立方晶の酸化セリウムの特性ピークと一致した。その中で最も強いピークを示す28.6°(111面、格子定数3.1234オングストローム)の半価幅を測定し、本特許の半価幅として代表させた。

【0022】

### (3) 研磨条件

被研磨材	: 4インチパターンなし絶縁膜シリコンウエハ
研磨装置	: ラッピングマシン
ポリシングクロス	: ロデールニッタ(株)製 IC-1000
加重	: 200g/cm <sup>2</sup>
定盤の回転数	: 60rpm
研磨時間	: 2分

### (4) 研磨速度

高精度デジタル測長機(東京精密(株)製)を用い研磨前後の厚みの差を測定し、1分間あたりに換算して研磨速度とした。

### 【0023】(5) スクラッチ

研磨傷を三次元表面構造解析顕微鏡(Zygo Cor

poration社製NV-100-Zoom)を用い、研磨面のSurface Profileから評価した。評価基準は被研磨材の4インチパターンなし絶縁膜シリコンウエハを研磨して、その表面の一部である2インチ角の部分の研磨傷の個数とした。

### 【0024】(6) 砥粒付着性

研磨砥粒の付着の度合いは、三次元表面構造解析顕微鏡 (Zygo Corporation社製NV-100-Zoom) を用い、Surface Mapにより、被研磨材のパターンなし被研磨材の4インチパターンなし絶縁膜シリコンウエハの0.7mm×0.52mm表面に付着した凝集体の個数を観察した。評価基準は100個以上を「大」、99~10個を「中」、9~1個を「少」、「なし」とした。

#### 【0025】

##### 【実施例】実施例1

1. 6mol/lの塩化セリウム ( $\text{CeCl}_3$ ) 水溶液 148.7mlに31重量%の過酸化水素水19.7gを加えた後、純水を加えて全量を200mlとした。一方、28重量%アンモニア水を、 $\text{NH}_3$  と  $\text{CeCl}_3$  に含まれるClとの原子比 ( $\text{NH}_3 / \text{Cl}$ ) が1.5になるように65.6ml計りとり、これに純水を加えて全量を200mlとした。そして、純水50ml添加しているビーカに、この2つの溶液を、少しずつ滴下、攪拌し、含酸化セリウムゲルを沈澱させた。次にこの沈殿ゲルを、オートクレーブにて、150℃で24時間加熱処理してスラリー500mlを得、これを純水で5回滷過洗浄した。そしてアトライターミルで粉碎し、さらに200mlのエチルアルコールで洗浄、攪拌、滷過、減圧乾燥することにより酸化セリウム粉末が得られた。

【0026】このようにして得られた酸化セリウム粉末を砥粒として純水に5%分散させ、pHを10.5~11.0に調整した研磨材を用いて、研磨の効果を調べた。

##### 【0027】実施例2

1. 6mol/lの塩化セリウム ( $\text{CeCl}_3$ ) 水溶液 148.7mlに31重量%の過酸化水素水19.7gを加えた後、純水を加えて全量を200mlとした。一方、28重量%アンモニア水を、 $\text{NH}_3$  と  $\text{CeCl}_3$  に含まれるClとの原子比 ( $\text{NH}_3 / \text{Cl}$ ) が1.5になるように65.6ml計りとり、これに純水を加えて全量を200mlとした。そして、純水50ml添加しているビーカに、この2つの溶液を、少しずつ滴下、攪拌し、含酸化セリウムゲルを沈澱させた。次にこの沈殿ゲルを、オートクレーブにて、150℃で24時間加熱処理してスラリー500mlを得、これを純水で5回滷過洗浄、滷過、減圧乾燥した。この粉末をアルミナつぼに入れ、電気炉で空気中で5℃/min、600℃で3時間保持し焼成した。そしてアトライターミルで粉碎し、さらに200mlのエチルアルコールで洗浄、攪拌、滷過、減圧乾燥することにより酸化セリウム粉末が得られた。

【0028】このようにして得られた酸化セリウム粉末を砥粒として純水に5%分散させ、pHを10.5~11.0に調整した研磨材を用いて、研磨の効果を調べた。

#### 【0029】実施例3

1. 6mol/lの塩化セリウム ( $\text{CeCl}_3$ ) 水溶液 148.7mlに31重量%の過酸化水素水19.7gを加えた後、純水を加えて全量を200mlとした。一方、28重量%アンモニア水を、 $\text{NH}_3$  と  $\text{CeCl}_3$  に含まれるClとの原子比 ( $\text{NH}_3 / \text{Cl}$ ) が1.5になるように65.6ml計りとり、これに純水を加えて全量を200mlとした。そして、純水50ml添加しているビーカに、この2つの溶液を、少しずつ滴下、攪拌し、含酸化セリウムゲルを沈澱させた。次にこの沈殿ゲルを、オートクレーブにて、150℃で24時間加熱処理してスラリー500mlを得、これを純水で5回滷過洗浄、滷過、減圧乾燥した。この粉末をアルミナつぼに入れ、電気炉で空気中で5℃/min、1000℃で3時間保持し焼成した。そしてアトライターミルで粉碎し、さらに200mlのエチルアルコールで洗浄、攪拌、滷過、減圧乾燥することにより酸化セリウム粉末が得られた。

【0030】このようにして得られた酸化セリウム粉末を砥粒として純水に5%分散させ、pHを10.5~11.0に調整した研磨材を用いて、研磨の効果を調べた。

#### 【0031】比較例1

1. 6mol/lの塩化セリウム ( $\text{CeCl}_3$ ) 水溶液 148.7mlに31重量%の過酸化水素水19.7gを加えた後、純水を加えて全量を200mlとした。一方、28重量%アンモニア水を、 $\text{NH}_3$  と  $\text{CeCl}_3$  に含まれるClとの原子比 ( $\text{NH}_3 / \text{Cl}$ ) が1.5になるように65.6ml計りとり、これに純水を加えて全量を200mlとした。そして、純水50ml添加しているビーカに、この2つの溶液を、少しずつ滴下、攪拌し、含酸化セリウムゲルを沈澱させた。次にこの沈殿ゲルを、オートクレーブにて、110℃で10時間加熱処理してスラリー500mlを得、これを純水で5回滷過洗浄した。そしてアトライターミルで粉碎し、さらに200mlのエチルアルコールで洗浄、攪拌、滷過、減圧乾燥することにより酸化セリウム粉末が得られた。

【0032】このようにして得られた酸化セリウム粉末を砥粒として純水に5%分散させ、pHを10.5~11.0に調整した研磨材を用いて、研磨の効果を調べた。

#### 【0033】比較例2

1. 6mol/lの塩化セリウム ( $\text{CeCl}_3$ ) 水溶液 148.7mlに31重量%の過酸化水素水19.7gを加えた後、純水を加えて全量を200mlとした。一方、28重量%アンモニア水を、 $\text{NH}_3$  と  $\text{CeCl}_3$  に含まれるClとの原子比 ( $\text{NH}_3 / \text{Cl}$ ) が1.5になるように65.6ml計りとり、これに純水を加えて全量を200mlとした。そして、純水50ml添加しているビーカに、この2つの溶液を、少しずつ滴下、攪拌

し、含酸化セリウムゲルを沈澱させた。次にこの沈殿ゲルを、オートクレープにて、150℃で24時間加熱処理してスラリー500mlを得、これを純水で5回滷過洗浄、滷過、減圧乾燥した。この粉末をアルミナるつぼに入れ、電気炉で空气中で5℃/min、1200℃で3時間保持し焼成した。そしてアトライターミルで粉碎し、さらに200mlのエチルアルコールで洗浄、攪拌、滷過、減圧乾燥することにより酸化セリウム粉末が得られた。

【0034】このようにして得られた酸化セリウム粉末を砥粒として純水に5%分散させ、pHを10.5～11.0に調整した研磨材を用いて、研磨の効果を調べた。

#### 【0035】比較例3

1.6mol/lの塩化セリウム( $\text{CeCl}_3$ )水溶液1000mlに800gの木材パルプを24時間浸漬させる。湿ったパルプを石英ガラスに入れ、円筒型焼成炉

にて少量の空気を送りながら5℃/minの昇温速度で焼成させる。500～600℃でパルプを燃焼させる。その後さらに温度を1000℃に昇温させ、3時間保持し焼成後室温まで放冷する。塩化セリウムが灰化された粉末を純水で5回滷過洗浄した。そしてアトライターミルで粉碎し、さらに1000mlのエチルアルコールで洗浄、攪拌、滷過、減圧乾燥することにより酸化セリウム粉末が得られた。

【0036】このようにして得られた酸化セリウム粉末を砥粒として純水に5%分散させ、pHを10.5～11.0に調整した研磨材を用いて、研磨の効果を調べた。

【0037】実施例1～3及び比較例1～3の粉末の測定結果を比較して表1に示した。

#### 【0038】

【表1】

表1

	数平均粒子径	結晶性	研磨速度	スクラッチ	砥粒付着性
	1次粒子	X線半価幅 2θ		21°角パターンなし 絶縁膜シリコンウエハ	
	μm	°	nm/min	個	
実施例1	0.02	0.68	10	0	少
実施例2	0.05	0.32	200	0	少
実施例3	0.10	0.20	250	0	なし
比較例1	0.02	1.24	5	0	大
比較例2	0.10	0.12	300	100	少
比較例3	1.00	0.20	1000	2000	少

#### 【0039】

【発明の効果】本発明は、1次粒子の数平均粒子径が0.01～0.5μmであり、且つX線回折の回折角度28.6°(111面)の半価幅2θ(°)が0.7～0.15°である酸化セリウム粉末を砥粒として、分散

させスラリーとした研磨材を用いることにより、ガラス素材や半導体デバイスなどの研磨に関し、汚染物質を含まず、現行のシリカ研磨材と同等の表面加工状態を維持し、研磨面の研磨砥粒の付着が少なく、且つシリカ研磨材より、研磨速度を向上させることが出来る。

フロントページの続き

Fターム(参考) 3C058 AA02 AA07 AC04 CA01 CA04  
CA06 CB03 CB06 CB10 DA02  
4G076 AA02 AB04 AC02 BA15 BA42  
BA43 BA46 BC02 BC07 BC08  
BD02 BD04 CA05 CA15 CA26  
CA33 DA30